

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2002-292291**(43)Date of publication of application : **08.10.2002**

(51)Int.Cl.

**B01J 37/00
B01J 23/88
B01J 27/199
C07C 51/235
C07C 57/055
// C07B 61/00**(21)Application number : **2001-100992**(71)Applicant : **MITSUBISHI RAYON CO LTD**(22)Date of filing : **30.03.2001**(72)Inventor : **KONDO MASAHIDE
KATO SEIICHI
KURODA TORU****(54) CATALYST FOR SYNTHESIZING UNSATURATED CARBOXYLIC ACID, PREPARATION METHOD THEREOF AND SYNTHETIC METHOD OF UNSATURATED CARBOXYLIC ACID USING ITS CATALYST****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new catalyst formed by extrusion which is utilized suitably for a synthesis of unsaturated carboxylic acid by gaseous phase catalytic oxidation of unsaturated aldehyde, is prepared by extrusion molding of catalyst particles (powder) containing at least molybdenum and vanadium as metallic elements related to the catalytic action with respect to the reaction and is excellent in the activity of catalyst and in the selectivity of translation to the unsaturated carboxylic acid to be aimed.

SOLUTION: When the catalytic particles including at least molybdenum and vanadium which are prepared beforehand are formed by extrusion, ceramic is used for at least one part of catalyst flow passage in the extrusion molding step, thereafter, the treatment such as drying and calcination is applied to the articles formed by extrusion and the final catalyst formed by extrusion thus can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-292291

(P2002-292291A)

(43) 公開日 平成14年10月8日 (2002.10.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード* (参考) |
|---------------------------|--------|---------|--------------|
| B 0 1 J | 37/00 | B 0 1 J | D 4 G 0 6 9 |
| | 23/88 | | Z 4 H 0 0 6 |
| | 27/199 | | Z 4 H 0 3 9 |
| C 0 7 C | 51/235 | C 0 7 C | |
| | 57/055 | | A |
| | | 57/055 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-100992 (P2001-100992)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 近藤 正英

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 河藤 誠一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和カルボン酸合成用触媒、その調製方法、およびその触媒を用いた不飽和カルボン酸の合成方法

(57) 【要約】

【課題】 不飽和アルデヒドの気相接触酸化による不飽和カルボン酸の合成に好適に利用でき、この反応に対する触媒作用に関する金属元素として、少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる触媒粒子（粉体）を押出成形してなる、その触媒活性、ならびに、目的不飽和カルボン酸への変換の選択性に優れた、新規な押出成形触媒を提供する。

【解決手段】 予め作製した少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる触媒粒子を押出成形する際、この押出成形工程における触媒流路の少なくとも一部にセラミックスを使用し、その後、押出成形品に乾燥、焼成などの処理を施し、最終の押出成形触媒とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和アルデヒドを原料とし、酸素源として分子状酸素を用いて、前記原料に由来する炭素鎖を有する不飽和カルボン酸を気相接触酸化により合成する反応において、前記気相接触酸化反応に対する触媒作用に関する金属元素として、少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる押出成形触媒であって、予め作製した少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる触媒粒子を押出成形する際、前記触媒粒子を含む混練体を押出成形する工程における触媒流路の少なくとも一部にセラミックスを使用して、押出成形を施されている押出成形触媒であることを特徴とする、不飽和カルボン酸合成用触媒。

【請求項2】 押出成形工程における触媒流路の少なくとも一部に使用されるセラミックスが、ジルコニア、アルミナ、シリカ、チタニア、あるいは、これらのうちの2つ以上の混合物からなる群より選択されるセラミックスであることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 不飽和アルデヒドを原料とし、酸素源として分子状酸素を用いて、前記原料に由来する炭素鎖を有する不飽和カルボン酸を気相接触酸化により合成する反応において、前記気相接触酸化反応に対する触媒作用に関する金属元素として、少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる押出成形触媒の調製方法であって、予め作製した触媒粒子を、液状媒体とともに混練する工程と、

係る混練体を所定の触媒流路を経て押し出し、所望の形状に押出成形する工程とを有し、

前記押出成形工程における触媒流路の少なくとも一部にセラミックスを使用することを特徴とする、不飽和カルボン酸合成用触媒の調製方法。

【請求項4】 不飽和アルデヒドを原料とし、酸素源として分子状酸素を用いて、前記原料に由来する炭素鎖を有する不飽和カルボン酸を気相接触酸化により合成する方法であって、前記気相接触酸化反応に対する触媒として、請求項1または2に記載する触媒を用いることを特徴とする、不飽和カルボン酸の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不飽和アルデヒドを原料とし、酸素源として分子状酸素を用いて気相接触酸化して、前記原料に由来する炭素鎖を有する対応の不飽和カルボン酸を合成する反応において、前記気相接触酸化反応を触媒する押出成形された触媒に関し、より具体的には、前記気相接触酸化反応を触媒する作用に関する金属元素として、少なくともモリブデン及びバナジウムを含んでなる触媒粒子（粉体）を押出成形してなる不飽和カルボン酸合成用触媒、その押し出し成形による調製方

法、ならびに係る押し出し成形された触媒を利用した不飽和カルボン酸の合成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、不飽和アルデヒドを原料とし、酸素源として分子状酸素を用いて気相接触酸化して、対応する不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる固相触媒、また、その固相触媒の調製方法について、数多くの提案がなされている。

【0003】このような不飽和アルデヒドから対応する不飽和カルボン酸を製造する際に利用される、気相接触酸化反応に対する触媒の多くは、その触媒作用に関する金属元素として、少なくともモリブデンおよびバナジウムを含む組成を有している。また、工業的には、前記の組成を有する触媒粒子（粉体）を所望する形状に焼成などにより成形してなる、成形触媒が使用される。これら成形触媒は、その成形方法に従って、押出成形触媒、担持成形触媒等に分類される。通常、押出成形触媒は、予め作製した触媒成分を含む粒子を液状媒体とともに混練りし、この混練体を押出成形する工程を経て製造される。一方、担持成形触媒は、予め作製した触媒成分を含む粉体を担体に担持させる工程を経て製造される。

【0004】押出成形触媒に関しては、主体となる触媒成分を含む粒子に加えて、例えば、混練の際、グラファイトや無機ファイバーを添加して成形することにより、得られる成形触媒の機械的強度、あるいは、触媒される反応における生成物の選択性を向上させる方法（特開昭60-150834号公報）、また、触媒を押出成形する際、混練体中にある種のアルコール、アルデヒド、有機酸を添加しておく方法（特開平6-15178号公報）など、その触媒特性を向上される手法種々が提案されている。しかしながら、公表されているこれらの提案の多くは、押出成形の際、混練体中に加える添加剤の選択に関するものであり、混練体を押出成形して、触媒を調製する方法の詳細にまで言及している例は少ない。なお、これら公知の方法で得られる成形触媒は、その幾つかは、現実の工業的な生産に利用されているものの、より効率的な生産を目標とする際には、工業触媒としての触媒活性、目的生成物の選択性などの点で更に改良が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は上記の課題を解決するもので、本発明の目的は、原料の不飽和アルデヒドより、酸素源として分子状酸素を利用して、気相接触酸化反応により原料に由来する炭素鎖を有する不飽和カルボン酸を合成する反応を触媒する成形触媒であって、その触媒活性、また、目的とする生産物である不飽和カルボン酸の選択性に優れた、新規な不飽和カルボン酸合成用触媒、係る触媒を簡便に調製する方法、さらには、係る触媒を用いて、目的とする不飽和カルボン酸の高い選択性での合成を可能とする方法を提供

することにある。より具体的には、本発明の目的は、不飽和アルデヒドを原料とし、酸素源として分子状酸素を用い、原料に由来する炭素鎖を保持する不飽和カルボン酸を気相接触酸化により合成にする際に好適に利用できる、前記気相接触酸化反応を触媒する作用に関する金属元素として、少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる触媒粒子（粉体）を押出成形してなる、その触媒活性、ならびに、目的とする生産物である不飽和カルボン酸の選択性に優れた、新規な不飽和カルボン酸合成用触媒、係る触媒を簡便に調製する方法、さらには、係る触媒を用いて、目的とする不飽和カルボン酸の高い選択性での合成を可能とする方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意研究と検討を進めたところ、酸素源として分子状酸素を用い、不飽和アルデヒドから対応する不飽和カルボン酸を気相接触酸化により合成する際に利用する押出成形触媒に関して、特に、それを構成する触媒粒子自体の組成、ならびに、押出成形を行う触媒粒子を含む混練体に添加する添加剤の選択に加えて、その押出成形の工程自体を変更することで、同じ触媒粒子を用いても、調製される押出成形触媒における、触媒活性、ならびに、目的とする生産物である不飽和カルボン酸の選択性の向上が図られることを見出した。より具体的には、本発明者らは、予め作製した触媒粒子を含む混練体を押出成形する際、この押出成形工程における触媒流路の少なくとも一部にセラミックスを使用すると、従前用いられていた金属製の触媒流路を利用した場合と比較し、得られた押出成形触媒は、触媒活性、ならびに、目的とする生産物である不飽和カルボン酸の選択性がより優れたものとなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の不飽和カルボン酸合成用触媒は、不飽和アルデヒドを原料とし、酸素源として分子状酸素を用いて、前記原料に由来する炭素鎖を有する不飽和カルボン酸を気相接触酸化により合成する反応において、前記気相接触酸化反応に対する触媒作用に関する金属元素として、少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる押出成形触媒であって、予め作製した少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる触媒粒子を押出成形する際、前記触媒粒子を含む混練体を押出成形する工程における触媒流路の少なくとも一部にセラミックスを使用して、押出成形を施されている押出成形触媒である。

【0008】かかる触媒において、押出成形工程における触媒流路の少なくとも一部に使用されるセラミックスが、ジルコニア、アルミナ、シリカ、チタニア、あるいは、これらのうちの2つ以上の混合物からなる群より選択されるセラミックスであることが好ましい。

【0009】加えて、本発明は、前記の構成を有する押

出成形触媒を利用する不飽和カルボン酸の合成反応の発明を提供し、すなわち、本発明にかかる不飽和カルボン酸の合成方法は、不飽和アルデヒドを原料とし、酸素源として分子状酸素を用いて、前記原料に由来する炭素鎖を有する不飽和カルボン酸を気相接触酸化により合成する方法であって、前記気相接触酸化反応に対する触媒として、前記する本発明の触媒を用いることを特徴とする合成方法である。

【0010】また、本発明は、上記の構成を有する押出成形触媒の調製方法を併せて提供しており、すなわち、本発明の不飽和カルボン酸合成用触媒の調製方法は、不飽和アルデヒドを原料とし、酸素源として分子状酸素を用いて、前記原料に由来する炭素鎖を有する不飽和カルボン酸を気相接触酸化により合成する反応において、前記気相接触酸化反応に対する触媒作用に関する金属元素として、少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる押出成形触媒の調製方法であって、予め作製した触媒粒子を、液状媒体とともに混練する工程と、係る混練体を所定の触媒流路を経て押し出し、所望の形状に押出成形する工程とを有し、前記押出成形工程における触媒流路の少なくとも一部にセラミックスを使用することを特徴とする調製方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の押出成形触媒は、原料として、所望の炭素鎖を有する不飽和アルデヒドを用い、酸素源として分子状酸素を利用し、気相接触酸化によって前記原料に由来する炭素鎖を有する対応の不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる。より具体的には、炭素数3の不飽和アルデヒドであるアクロレインから、対応する不飽和カルボン酸であるアクリル酸を合成するため、同じく、分岐を有する炭素数4の不飽和アルデヒドであるメタクロレインから、対応する不飽和カルボン酸であるメタクリル酸を合成するためなど、原料の不飽和アルデヒドに由来する不飽和炭化水素鎖を保持しつつ、末端のホルミル基をカルボキシ基へ気相接触酸化によって変換する反応に、好適に利用可能な触媒である。かかる気相接触酸化反応に対する触媒作用は、反応系に原料を気体として供給し、原料分子気体と酸素源の分子状酸素との反応を、成形触媒に表面に存在する触媒点、例えば、細孔において行わせることで達成される。

【0012】本発明の押出成形触媒とその調製方法について、より詳しく説明する。

【0013】本発明の押出成形触媒は、その触媒作用に関する金属元素として、少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる押出成形触媒であり、従来のこの種の押出成形触媒と同様に、一般に、(1)所定の触媒成分を含む触媒粒子を予め作製する工程、(2)得られた触媒粒子（粉体）を混練りする工程、(3)得られた混練り品（混練体）を押出成形する工程、(4)乾燥および／または熱処理を施す工程を経て、所望の外形状を

有する成形触媒に調製される。

【0014】本発明の押出成形触媒において、(1)の触媒粒子を予め作製する工程自体は、特に限定されず、従来公知の種々の手法が適用できる。通常、かかる

(1)の工程において、触媒粒子を所定の組成、本発明においては、触媒作用に関する金属元素として、少なくともモリブデン、バナジウムを所定の比率で含有する水性スラリーを作製し、それを乾燥して粒子状とする。

【0015】この、触媒作用に関する金属元素として、少なくともモリブデン、バナジウムを所定の比率で含有する水性スラリーを製造する方法は、含有する成分の著しい偏在を伴わない限り、特に限定されず、従来から広く利用されている、沈殿法、酸化物混合法等の種々の手法を利用することができる。水性スラリーの作製に際し、触媒成分を水性溶媒中に溶解する原料としては、含有せしめる触媒成分の各元素を含む酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、アンモニウム塩、ハロゲン化物等、種々の形態から選択されるものを適宜組み合わせ使用することができる。例えば、モリブデン原料としては、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等が挙げられる。

【0016】作製された水性スラリーを乾燥して粒子状にする方法は、特に限定されず、例えば、スプレー乾燥機を用いて乾燥する方法、スラリー・ドライヤーを用いて乾燥する方法、ドラム・ドライヤーを用いて乾燥する方法、蒸発乾固して塊状の乾燥物を粉砕する方法などが利用できる。

【0017】触媒粒子は、水性スラリーを乾燥して得られた乾燥粒子に対して、この段階で、焼成処理を施し、焼成粒子としておくこともできる。この焼成条件は、特に限定されず、従って、前記乾燥粒子に含有される成分・種類に応じて、公知の焼成条件より適合する条件を適宜選択して適用することができる。一般に、粒子状態で施す焼成の温度は、先立つ乾燥過程における加熱温度よりも高い温度、通常、200～500℃の範囲に選択し、また、焼成時間は処理する触媒の目的組成に従って、その焼成温度に応じて適宜選択される。

【0018】作製される触媒成分を含む粒子は、乾燥手法、焼成の有無、その条件などによりその形状は左右されるものの、その後の押出成形に際して、特に最終的な外形の形成の妨げとならない範囲で、各粒子の形状は任意に選択できる。

【0019】次に、(2)の混練工程では、(1)の工程で得られた触媒粒子に、所定の比率で液体(液状媒体)を混合し、均一に混練りする。この混練り工程に使用する装置は、特に限定されず、例えば、双腕型の攪拌羽根を使用するバッチ式の混練り機、軸回転往復式やセルフ・クリーニング型等の連続式の混練り機等が使用できる。粒子と液体とを混練りする際、目標とする均一混合が達成されたこと、すなわち、混練りの終点の判定

は、通常、目視または手触りによって判断することが多い。従って、混練り品の状態を確認しながら混練りを行うことができる利点を有する、バッチ式の混練り機は、かかる目的にはより好ましい。

【0020】(2)の混練工程で用いる液体(液状媒体)として、最終的な成形触媒とした段階では、容易に除去することが可能で、しかも、触媒粒子表面と一定以上の親和性・濡れ性を示す溶媒を用いると好ましく、より具体的には、一般に、水やアルコールが好適に利用できる。この(2)の混練工程に好適に利用できるアルコールとしては、その乾燥除去が容易な、沸点は比較的に低いアルノール、例えば、エタノール、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコールが挙げられる。

【0021】なお、これらの液体は、一種を単独に用いる形態に限られず、相互に均一な混合が達成されるものなどを、複数種組み合わせ用いることもできる。液体の使用量は、粒子の種類や大きさ、その嵩比重、更には、液体の種類等に応じて、適宜選択されるが、通常、乾燥粒子または焼成粒子とされた、触媒粒子100質量部に対して、液体の使用量を10～70質量部の範囲、より好ましくは20～60質量部の範囲に選択することが好ましい。

【0022】(2)の混練工程において、有機バインダー等の成形助剤を加えておくと、押出成形体の形状保持、その強度の向上ができ、成形助剤をも添加することが好ましい。このような成形助剤としては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等を挙げることができる。この他に、この種の押出成形触媒において、押出成形触媒の機械的強度の増強などに効果を有する、従来公知の添加剤を加えてもよく、このような添加剤としては、例えば、グラファイトやケイソウ土などの無機化合物、ガラス繊維、セラミックファイバーや炭素繊維などの無機ファイバー等が挙げられる。

【0023】(3)の押出成形工程では、(2)の混練工程で得られた混練り品を押出成形する。押出成形に用いる装置は、特に限定されないが、例えば、オーガー式押出成形機またはピストン式押出成形機等が挙げられる。また、(2)の混練工程と(3)の押出成形工程とは、連続的に実施することができ、それに適する一体型の装置を用いて、同時に実施してもよい。

【0024】本発明の押出成形触媒は、この押出成形工程において、混練り品(混練体)が加圧下に接触する触媒流路の少なくとも一部にセラミックスを使用して、そ

の押出成形を施したものである。触媒流路の少なくとも一部にセラミックスを使用した場合、従来の、全てに金属（炭素鋼や工具鋼）製の触媒流路を使用した場合と比べて、最終的な押出成形触媒中に、より好ましい細孔が発現し、触媒活性、不飽和アルデヒドから対応する不飽和カルボン酸への変換の選択性に優れた触媒が得られる。なお、触媒流路表面にセラミックスを使用する割合が多いほど、その効果はより大きくなる。

【0025】本発明において、触媒流路とは、押出機先端から押出成形用ダイの触媒出口までの、押出しのために圧力を加えられた混練り品（混練体）が直接接する流路を意味する。本発明では、混練り品（混練体）に含有される触媒粒子と接触する触媒流路表面の少なくとも一部を、その表面がセラミックスで形成した触媒流路を使用する。例えば、触媒流路自体をセラミックスで構成することもできるが、金属（炭素鋼や工具鋼）製部材の表面に、セラミック製の表面被覆層（セラミック層）を形成した触媒流路を使用することができる、このセラミックス層は、0.05mm以上、より好ましくは0.5mm以上の厚みとなるように、焼成して得られたセラミックスを焼きバメ、接着またはカシメ等でダイ本体に固着するか、あるいは、ダイ本体にその厚みが0.05mm以上、より好ましくは0.5mm以上となるようにセラミックスを溶射することにより形成したものとすることができる。ダイのサイズが小さく、前述の層状の被覆加工が困難な場合には、ダイ部品やダイ全体をセラミックスで作製してもよい。

【0026】本発明において、触媒流路表面の被覆層などとして使用するセラミックスは、セラミックスを構成する金属元素が目的の成形触媒中に添加可能なものであるならば、特に限定されず、例えば、B、Si、Ti、V、Cr、Zr、W、Al等の金属の窒化物、炭化物、炭窒化物、酸化物等が使用できる。これらのなかでも、特に酸化物であるジルコニア、アルミナ、シリカ、チタニアが好ましく、例示する4種のセラミックス中では、ジルコニアが最も好ましい。ジルコニアを使用する際には、例えば、イットリア、カルシア、セリア、マグネシア等の安定剤を含んだ、所謂「部分安定化ジルコニア」の形態で用いることがより好ましい。

【0027】押出成形された押出成形体は適当な長さに切断される。押出成形体の形状は特に限定されないが、例えばリング状（円筒状）、円柱状、星型柱状等の任意の形状が挙げられる。

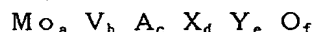
【0028】（4）の乾燥・焼成工程では、（3）の押出成形工程で得られた押出成形体を先ず、乾燥することにより乾燥成形品を得る。この工程における乾燥方法は、混練り品（混練体）を押出成形した際に、なお残留している液体（液状媒体）の蒸散除去が可能な限り、特に限定されず、例えば、熱風乾燥、湿度乾燥、遠赤外乾燥、マイクロ波乾燥等の公知の乾燥方法を利用できる。

前記に例示する乾燥方法のうち、単独の手段を用いることもでき、あるいは、複数の手法を適宜組み合わせることもできる。乾燥条件は、かかる乾燥工程において蒸散除去する液体（液状媒体）に関し、乾燥後に残余する液体（液状媒体）の比率、例えば、前記液体（液状媒体）が水である際には、目的とする含水率により、適宜選択することができる。

【0029】かかる乾燥処理を施して得られる、乾燥成形品は、通常、更に焼成処理を施す。この焼成工程は、例えば、成形助剤として添加されている有機バインダーなどの加熱分解除去、触媒粒子の焼成などの目的をも持って実施することができる。なお、成形助剤として添加されている有機バインダーなどを、加熱により、分解除去する必要もなく、また、先に述べた（1）の工程で作製される触媒粒子が、予め焼成処理を施された焼成粒子とされている場合等は、この焼成を省略することも可能である。この（4）の工程で実施する焼成は、目的に応じて温度を選択するものの、通常、200～600℃の範囲に選択して行うことが好ましい。

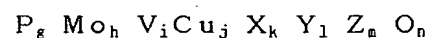
【0030】本発明の押出成形触媒は、酸素源として分子状酸素を用いて、不飽和アルデヒドの気相接触酸化による対応する不飽和カルボン酸の製造に利用され、好適な利用される反応例としては、アクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸の製造やメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸の製造等が挙げられる。

【0031】気相接触酸化による、アクロレインからアクリル酸の製造により適する触媒組成として、好ましくは、次の一般式



（式中、Mo、V及びOはそれぞれモリブデン、バナジウム及び酸素を示し、Aは、鉄、コバルト、クロム、アルミニウム及びストロンチウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を示し、Xは、ゲルマニウム、ホウ素、ヒ素、セレン、銀、ケイ素、ナトリウム、テルル、リチウム、アンチモン、リン、カリウム、及びバリウムからなる群より選択される少なくとも1種の元素を示し、Yは、マグネシウム、チタン、マンガン、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、タンタル、カルシウム、スズ及びビスマスからなる群より選択される少なくとも1種の元素を示す。また、a、b、c、d、e及びfは、上記する元素の含有原子比を表し、a=12に対して、b=0.01～6、c=0～5、d=0～10、e=0～5の範囲に選択され、また、fは前記各元素の含有原子比において、各元素成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子比である。）で表される組成が挙げられる。

【0032】また、気相接触酸化による、メタクロレインからメタクリル酸の製造により適する触媒組成として、好ましくは、次の一般式



(式中、P、Mo、V、Cu及びOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅及び酸素を示し、Xは、アンチモン、ビスマス、ヒ素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、セレン、ケイ素、タングステン、ホウ素及び銀からなる群より選択される少なくとも1種の元素を示し、Yは、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、マンガン、コバルト、バリウム、ガリウム、セリウム及びランタンからなる群より選択される少なくとも1種の元素を示し、Zは、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選択される少なくとも1種の元素を示す。また、g、h、i、j、k、l、m及びnは、上記する元素の含有原子比を表し、 $h=12$ に対して、 $g=0.5\sim3$ 、 $i=0.01\sim3$ 、 $j=0\sim2$ 、 $k=0\sim3$ 、 $l=0\sim3$ 、 $m=0.01\sim3$ の範囲に選択され、また、nは前記各元素の含有原子比において、各元素成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子比である。)で表される組成が挙げられる。

【0033】本発明の不飽和カルボン酸の合成方法では、本発明の調製方法により簡便に作製される、本発明の押出成形触媒を利用し、原料である不飽和アルデヒドを、酸素源として分子状酸素を用いて、気相接触酸化することによって、原料に由来する炭素鎖を有する不飽和カルボン酸に変換する。この気相接触酸化反応は、本発明の押出成形触媒を充填した反応管内に、原料である不飽和アルデヒドと、それに対して所定の比率で、酸素源として分子状酸素を含む混合ガスを流通させて行う。なお、前記反応管内において、本発明の触媒は、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリコンカーバイド、チタニア、マグネシア、セラミックボールやステンレス鋼等の不活性担体で希釈されている状態で充填される形態で使用してもよい。

【0034】反応管内に供給・導入する原料の不飽和アルデヒドを含む混合ガス中において、原料の不飽和アルデヒドの含有率は、広い範囲で変えることができるが、一般に、1~20容量%が適当であり、特に、3~10容量%が好ましい。原料の不飽和アルデヒドは、その合成過程などに由来する、水、低級飽和アルデヒド等の有機の不純物を少量含んでいても良く、つまり、水、低級飽和アルデヒド等の有機の不純物は、少量であれば、目的とする触媒反応に実質的な影響を与えない。

【0035】酸素源とする分子状酸素は、窒素分子との混合ガス、例えば、空気を用いることが経済的であるが、反応条件によって、酸素分圧を高める必要があるならば、純酸素で富化した空気も用いることもできる。反応管内に、送入する混合ガス中の、原料不飽和アルデヒド分子と酸素分子のモル比は、反応条件にもよるが、 $1:0.3\sim1:4$ の範囲、望ましくは、 $1:0.4\sim1:2.5$ の範囲に選択することが好ましい。なお、不飽和カルボン酸への変換の選択率を高くする上では、反応管内に送入する混合ガスは、ガス状の原料不飽和アル

デヒド分子と分子状酸素以外に、水蒸気を含んでいることが好ましく、また、不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。

【0036】また、反応圧力は、常圧から数100kPaまでの範囲に選択することが好ましい。なお、適正な平均滞留時間(接触時間)となるように、反応圧力を選択することが望ましい。反応温度は、一般に、200~430℃の範囲に選択することができるが、特に、250~400℃の範囲に選択することが好ましい。

【0037】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をより具体的に説明する。これらの実施例は、本発明の最良の実施の形態の一例ではあるものの、本発明は、これら実施例の形態により限定されるものではない。また、実施例および比較例中の記載において、「部」は質量部を意味し、その混練り工程には、バッチ式的双腕型の攪拌羽根を備えた混練り機を使用した。また、反応管内に供給する原料を含む混合ガス、および反応後、反応管内より取り出される生成物を含有するガスの組成分析は、ガスクロマトグラフィーにより行った。

【0038】実施例および比較例中における、原料不飽和アルデヒドの反応率(以下、反応率という)、生成する不飽和カルボン酸の選択率は次式により算出した。

【0039】反応率(%) = $A/B \times 100$

不飽和カルボン酸の選択率(%) = $C/A \times 100$

ここで、Aは、反応管内において、反応に与かった原料不飽和アルデヒドのモル数(供給された原料不飽和アルデヒドのモル数より、反応管から取り出されるガス中に残余している未反応原料のモル数を減じた値)、Bは、反応管内に供給された原料不飽和アルデヒドのモル数、Cは、反応管から取り出されるガス中に含有されている、不飽和カルボン酸のモル数である。

【0040】(実施例1)パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム4.4部及び硝酸カリウム4.8部を純水400部に溶解した。攪拌しながら、この液に、85%リン酸8.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、更に硝酸銅1.1部を純水10部に溶解した溶液を加えた。次に、硝酸ビスマス6.9部に60%硝酸7.0部及び純水40部を加え、得られた硝酸ビスマスの均一溶液を前記混合液に加えた後、95℃に昇温した。加熱した液に、60%ヒ酸2.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、つづいて三酸化アンチモン2.8部を加えた。この混合液を、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。その後、得られた固形物を、更に130℃で16時間乾燥した。乾燥された固形物は、乾燥粉とした。

【0041】得られた乾燥粉100部に対して、メチルセルロース3部を加え、乾式混合した。この乾式混合物に水14部を添加・混合し、混練り機にて粘土状物質になるまで混合(混練り)した。混練り品を、オーガー式

押し出し成形機を用いて、押し出し成形し、外径6mm、内径3mm、長さ5mmの触媒成形体を得た。この押し出し成形を行う際、ダイ部材として、内ダイ（中子）は $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 製のものを、外ダイは、炭素鋼（S45C）の表面に $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ を厚さ約2mmに接着させたものを使用した。

【0042】得られた触媒成形体を、次いで、160℃で6時間乾燥を行い、触媒成形体の乾燥品を得た。更に、この触媒成形体の乾燥品を、380℃で5時間、空気流通下に加熱処理（焼成）を施し、触媒成形体の最終焼成品を得た。

【0043】得られた触媒成形体最終焼成品の酸素以外の元素の組成（以下同じ）は、

$\text{P}_{1.5}\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{As}_{0.2}\text{K}_1$ であった。

【0044】この触媒成形体最終焼成品をステンレス製反応管に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%及び窒素55%（容量%）の原料混合ガスを、接触時間3.6秒にて、充填されている触媒層を通過させ、常圧において、温度290℃で反応させた。その気相接触酸化反応の結果は、原料メタクロレインの反応率91.4%、回収されるメタクリル酸の選択率88.2%であった。従って、生成したメタクリル酸が更なる酸化を受けるなどの副次的な反応により、結果的に、メタクリル酸以外に変換されたメタクロレインの比率は、 $(100-88.2)\%$ 、つまり、11.8%であることが判る。

【0045】（実施例2）実施例1に記載する触媒成形体最終焼成品の調製工程、条件において、押し出し成形を行う際、ダイ部材として、内ダイ（中子）は $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 製のものを、外ダイは、炭素鋼（S45C）製のものに変更した点以外は、実施例1と同様の条件・手順により触媒成形体最終焼成品を調製反応を行った。また、得られた触媒成形体最終焼成品を用いて、実施例1に記載する反応条件と同じ条件により、気相接触酸化反応を行った。

【0046】この実施例2で調製された触媒成形体最終焼成品を用いた反応の結果は、原料メタクロレインの反応率91.2%、回収されるメタクリル酸の選択率88.2%であった。

【0047】（比較例1）実施例1に記載する触媒成形体最終焼成品の調製工程、条件において、押し出し成形を行う際、ダイ部材として、内ダイ（中子）と外ダイともに、炭素鋼（S45C）製のものに変更した点以外は、実施例1と同様の条件・手順により触媒成形体最終焼成品を調製反応を行った。また、得られた触媒成形体最終焼成品を用いて、実施例1に記載する反応条件と同じ条件により、気相接触酸化反応を行った。

【0048】この比較例1で調製された触媒成形体最終焼成品を用いた反応の結果は、原料メタクロレインの反

応率89.8%、回収されるメタクリル酸の選択率87.7%であった。

【0049】（実施例3）三酸化モリブデン100部、五酸化バナジウム4.2部、85%リン酸6.7部を、純水800部と混合した。この混合液を還流下で3時間加熱攪拌した後、酸化銅0.5部、酸化第一鉄0.9部及びほう酸0.8部を加え、再び還流下で2時間加熱攪拌した。このスラリーを生成した混合液を50℃まで冷却し、二酸化ゲルマニウム1.2部を20%水酸化セシウム水溶液43.4部に溶解したものを加え、15分間攪拌した。次に、硝酸アンモニウム10部を純水30部に溶解したものを加え、15分間攪拌した。

【0050】得られた触媒成分を含むスラリーを、スプレー乾燥機を用いて乾燥し、平均粒径60μmの乾燥球状粒子とした。

【0051】得られた乾燥球状粒子100部に対して、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを3部を加え、乾式混合した。この乾式混合体に、エチルアルコール13部を添加、混合し、混練り機にて粘土状物質になるまで混合（混練り）した。混練り品を、ピストン式押し出し成形機を用いて、押し出し成形し、外径6mm、内径3mm、長さ5mmの触媒成形体を得た。

【0052】この押し出し成形を行う際、ダイ部材として、内ダイ（中子）はイットリア部分安定化ジルコニア製のものを、外ダイは工具鋼（SKD61）にイットリア部分安定化ジルコニアを厚さ約1cmに接着させたものを使用した。

【0053】得られた触媒成形体を130℃で6時間乾燥し、次いで空気流通下に380℃で5時間熱処理して最終焼成品を得た。

【0054】得られた触媒成形体最終焼成品の酸素以外の元素の組成は、

$\text{P}_1\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Cs}_1$ であった。

【0055】この触媒成形体最終焼成品をステンレス製反応管に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%及び窒素55%（容量%）の原料混合ガスを、接触時間3.6秒にて、充填されている触媒層を通過させ、常圧において、温度275℃で反応させた。その気相接触酸化反応の結果は、原料メタクロレインの反応率93.4%、回収されるメタクリル酸の選択率87.5%であった。

【0056】（実施例4）実施例3に記載する触媒成形体最終焼成品の調製工程、条件において、押し出し成形を行う際、ダイ部材として、内ダイ（中子）はイットリア部分安定化ジルコニア製のものを、外ダイは工具鋼（SKD61）製のものに変更した点以外は、実施例3と同様の条件・手順により触媒成形体最終焼成品を調製反応を行った。また、得られた触媒成形体最終焼成品を用いて、実施例3に記載する反応条件と同じ条件により、気

相接触酸化反応を行った。

【0057】この実施例4で調製された触媒成形体最終焼成品を用いた反応の結果は、原料メタクロレインの反応率93.3%、回収されるメタクリル酸の選択率87.4%であった。

【0058】(比較例2) 実施例3に記載する触媒成形体最終焼成品の調製工程、条件において、押出成形を行う際、ダイ部材として、内ダイ(中子)と外ダイがともに、工具鋼(SKD61)製のものに変更した点以外は、実施例3と同様の条件・手順により触媒成形体最終焼成品を調製反応を行った。また、得られた触媒成形体最終焼成品を用いて、実施例3に記載する反応条件と同じ条件により、気相接触酸化反応を行った。

【0059】この比較例2で調製された触媒成形体最終焼成品を用いた反応の結果は、原料メタクロレインの反応率91.9%、回収されるメタクリル酸の選択率87.1%であった。

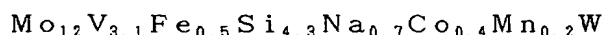
【0060】(実施例5) パラモリブデン酸アンモニウム100部、パラタングステン酸アンモニウム6.2部及びメタバナジン酸アンモニウム17.2部を、純水1000部に溶解した。この液に、硝酸第二鉄9.5部を純水200部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸コバルト5.5部を純水200部に溶解した溶液、硝酸マンガ2.7部を純水200部に溶解した溶液を順次加えた。次に、一般式 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.2\text{SiO}_2 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ で表される水ガラス3.9部を純水30部に溶解した溶液を加え、更に、20%シリカゾル49.6部を加えた。この混合液を、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。その後、得られた固形物を、130℃で16時間乾燥した。乾燥後の固形物は、触媒の乾燥粉とされる。

【0061】得られた触媒乾燥粉100部に対して、メチルセルロース2.5部と平均長さ200 μm の無機ファイバー10部を加え、乾式混合した。乾式混合により均一化した混合物に、純水17部を添加、混合し、混練り機にて粘土状物質になるまで混合(混練り)した。混練り品を、オーガー式押出し成形機を用いて、押し出し成形し、外径6mm、内径3mm、長さ5mmの触媒成形体を得た。

【0062】この押出成形を行う際、ダイ部材として、内ダイ(中子)はイットリア部分安定化ジルコニア製のものを、外ダイは工具鋼(SKD61)にイットリア部分安定化ジルコニアを厚さ約1cmに接着させたものを使用した。

【0063】得られた触媒成形体を130℃で6時間乾燥し、次いで空気流通下に380℃で5時間熱処理して最終焼成品を得た。

【0064】得られた触媒成形体最終焼成品の酸素以外の元素の組成は、



0.5

であった。

【0065】この触媒成形体最終焼成品をステンレス製反応管に充填し、アクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%及び窒素55%(容量%)の原料混合ガスを、接触時間3.6秒にて、充填されている触媒層を通過させ、常圧において、温度270℃で反応させた。その気相接触酸化反応の結果は、原料アクロレインの反応率99.8%、回収されるアクリル酸の選択率95.5%であった。

【0066】(実施例6) 実施例5に記載する触媒成形体最終焼成品の調製工程、条件において、押出成形を行う際、ダイ部材として、内ダイ(中子)はイットリア部分安定化ジルコニア製のものを、外ダイは工具鋼(SKD61)製のものに変更した点以外は、実施例5と同様の条件・手順により触媒成形体最終焼成品を調製反応を行った。また、得られた触媒成形体最終焼成品を用いて、実施例5に記載する反応条件と同じ条件により、気相接触酸化反応を行った。

【0067】この実施例6で調製された触媒成形体最終焼成品を用いた反応の結果は、原料アクロレインの反応率99.7%、回収されるアクリル酸の選択率95.3%であった。

【0068】(比較例3) 実施例5に記載する触媒成形体最終焼成品の調製工程、条件において、押出成形を行う際、ダイ部材として、内ダイ(中子)と外ダイがともに、工具鋼(SKD61)製のものに変更した点以外は、実施例5と同様の条件・手順により触媒成形体最終焼成品を調製反応を行った。また、得られた触媒成形体最終焼成品を用いて、実施例5に記載する反応条件と同じ条件により、気相接触酸化反応を行った。

【0069】この比較例3で調製された触媒成形体最終焼成品を用いた反応の結果は、原料アクロレインの反応率98.6%、回収されるアクリル酸の選択率95.0%であった。

【0070】

【発明の効果】本発明の不飽和カルボン酸合成用触媒は、気相接触酸化反応に対する触媒作用に関する金属元素として、少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる押出成形触媒であって、その調製工程において、予め作製した少なくともモリブデンおよびバナジウムを含んでなる触媒粒子を押出成形する際、この押出成形工程における触媒流路の少なくとも一部にセラミックスを使用すると、従前用いられていた金属製の触媒流路を利用した場合と比較し、得られた押出成形触媒は、触媒活性、ならびに、目的とする生産物である不飽和カルボン酸の選択性がより優れたものとなる。すなわち、本発明の押出成形触媒の調製方法は、押出成形する際、この押出成形工程における触媒流路の少なくとも一部にセラミックスを使用するという簡便な手段を採用することで、従来の金属製の触媒流路を利用して作製されるものと比

較して、得られる押出成形触媒において、触媒活性、ならびに、不飽和アルデヒドから、目的とする不飽和カルボン酸への変換の選択性は、一層の向上が図られる。前記の利点を生かし、アクロレインやメタクロレインに代表される不飽和アルデヒドを原料とし、酸素源として分子状酸素を用いて、対応するアクリル酸やメタクリル酸

のように、原料に由来する炭素鎖を有する不飽和カルボン酸を気相接触酸化により合成する方法において、この気相接触酸化反応に対する触媒として、本発明の押出成形触媒を用いることにより、更に収率よく不飽和カルボン酸を製造することができる。

フロントページの続き

| | | | |
|---------------------------|-------|---------------|------------|
| (51)Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | キーワード (参考) |
| C 07 C 57/055 | | C 07 C 57/055 | B |
| // C 07 B 61/00 | 3 0 0 | C 07 B 61/00 | 3 0 0 |

(72)発明者 黒田 徹
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 4G069 BA01A BA01B BA02A BA02B
 BA03B BA04A BA04B BA05A
 BA05B BB06B BC02B BC03B
 BC06B BC23B BC25B BC26B
 BC27B BC31B BC54A BC54B
 BC59A BC59B BC60B BC62B
 BC66B BC67B BD03B BD05B
 BD07B CB07 CB17 DA06
 EA02Y FB09 FB65 FB67
 4H006 AA02 AC46 BA12 BA14 BA30
 BA60 BA81 BB61 BB62 BC13
 BE30 BS10
 4H039 CA65 CC30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.